

陶瓷热障涂层材料的力学 及热学性质计算与设计

冯晶 著



科学出版社

陶瓷热障涂层材料的力学 及热学性质计算与设计

冯 晶 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

燃气轮机作为继蒸汽机、内燃机之后的第三代动力装置,已广泛应用于能源、交通、航空、军事等领域。热障涂层是喷涂于高温合金部件表面的一层热绝缘涂层,其主要作用是使高温燃气和基体金属之间产生较大的温降,使工作温度及热机效率进一步提高。性能更优异的新材料是新型热障涂层研发的关键环节,本书主要采用计算材料学的方法研究陶瓷材料中的声子输运/力学性质的本质规律,从电子-原子层次揭示了影响陶瓷材料热导率的本质因素,实现了对热障涂层材料的组分和结构的快速筛选与设计,在探索和预测新材料性质领域有一定参考价值。

本书可供陶瓷材料和计算材料学专业的高年级研究生或从事相关研究领域的工作者参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷热障涂层材料的力学及热学性质计算与设计/冯晶著. —北京:科学出版社, 2016.12

ISBN 978-7-03-051473-8

I. ①陶… II. ①冯… III. ①陶瓷-高温无机涂层-力学-研究②陶瓷-高温无机涂层-热学-研究 IV. ①TQ174.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第319280号

责任编辑:毛莹 张丽花 朱晓颖/责任校对:杜子昂
责任印制:霍兵/封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

http://www.sciencep.com

三河市骏杰印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年12月第一版 开本:787×1092 1/16

2016年12月第一次印刷 印张:11 1/2

字数:295 000

定价:86.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

随着高温技术的迅猛发展，人们对许多材料在高温下的使用性能提出了较高的要求，包括力学与热学性质、耐高温腐蚀、抗氧化性等，而材料高温性能的提高将会进一步促使各类高温设备向高温高效发展。热障涂层材料则是高效燃气轮机稳定工作最重要的材料之一，不仅能达到燃气轮机使用中抗腐蚀、提高工作温度的目的，还可以减少燃油消耗、延长发动机使用寿命等。研制更先进的高温合金材料、突破温度限制已经非常困难，热障涂层的使用，不仅在金属基体和燃气之间产生较大的温度梯度，而且还可以保证金属部件的强度，并提高其耐腐蚀性。热导率的降低将能够提供更大的温度梯度，并能对燃气产生的热焰喷射和瞬间热冲击提供防护，缓和局部温度过高等，并能简化燃气轮机叶片因考虑温度梯度和热变形增加的外形设计。热障涂层材料具有以下特点：高熔点，使用温度范围内没有相变，低热导率，耐腐蚀，与联合使用的基体材料有较强的结合力、相匹配的热膨胀系数、低烧结速率、合适的力学性质及其他特殊要求等。满足以上条件的材料在整个材料范围内非常有限。目前应用最广泛的热障涂层陶瓷是氧化钇稳定氧化锆(YSZ)，然而存在很多问题，如高温相不稳定，YSZ在较高温度下($>1200^{\circ}\text{C}$)会转变为四方相(t)和立方相(c)的混合物，冷却过程中四方相又转变为单斜相(m)，故YSZ仅能在温度 1200°C 以下使用，不能满足未来高推重比燃气轮机的发展。同时其烧结速率随温度升高而加快，导致气孔率减小、热导率升高、金属基体表面温度增加，且弹性模量较大，导致涂层内应力增加而缩短涂层使用寿命。此外，YSZ在 1000°C 时热导率为 $2.3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，在相对于更好地保护基体、更高的使用温度下，热导率值仍然偏高。发展更先进的燃气轮机需要提高推重比及燃气效率，燃气温度将达到 2000°C ，涡轮叶片表面温度约 1600°C ，热障涂层材料的耐受温度必须达到此温度。目前服役的YSZ材料由于相变问题难以在该温度下胜任，所以寻找新的陶瓷热障涂层体系来替换YSZ系列材料势在必行。

由于陶瓷热障涂层材料在航空航天、交通和大型火力发电等领域有广泛而重要的应用，国内外对此开展了大量的研究工作，以期获得性能优异的热障涂层材料。但目前该方面的研究主要以实验探索为主，理论层次的研究较少，这导致实验研究的盲目性和重复性。本书围绕陶瓷热障涂层材料的设计与实验验证展开研究，系统研究了锆酸盐、铝酸盐、锡酸盐、磷酸盐等复杂氧化物中缺陷、有序无序转变、晶格弛豫对声子运动、热传导及热膨胀的影响规律，发现了多种改善陶瓷高温热物理性能的新机理和新途径，建立了计算和预测材料高温热导率和力学性能的新方法，通过第一性原理计算，从电子-原子层次揭示了影响陶瓷材料热导率的本质因素，实现了对用于燃气轮机高温部件热障涂层材料的氧化物陶瓷材料组分和结构的快速筛选与设计；运用该方法还研究了晶体结构的各向异性对陶瓷热导率的影响规律，发现了层状材料的弹性性质、声子传输速度对于晶体学方向较为敏感。以上研究对于深入理解陶瓷热障涂层材料在高温下的导热机制和服役性能、探索新型高性能热障涂层材料有重要意义，对我国开发新一代高温高效的燃气轮机、航空发动机有较重要的理论参考价值；同时本书中所研究的陶瓷材料结构设计、合成、热传导机理等方面的基本方法和规律对于理解和研究极端环境下服役的其他陶瓷材料热物理性能表征

也有较重要的参考价值。

本书在实验研究的基础上,对当前几种主要热障涂层材料的力学和热学性质进行了系统的理论计算与分析,为设计和选择新型热障涂层材料及提高研发效率提供了理论支撑,并从原子层次揭示了材料低热导的微观机制。著者通过第一原理计算结合半经验理论,构建了热障涂层材料力学与热学性质预测与计算的方法,可对未来潜在热障涂层材料进行预测与快速筛选,获得其基本力学和热学性质,在一定程度上避免了“炒菜式”寻找新材料的传统方式;采用该方法预测并实验制备了具有极低热导率的新型复杂结构稀土钽铝酸盐材料。主要研究内容与结果如下:

计算获得了当前实验不能得到的氧化锆各相的热学性质,发现在较高温度范围内热容的大小顺序为 $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow c\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$; 并解释了四方氧化锆优异的力学和热学性质的内在原因。稀土锆酸盐的研究显示,其体模量范围 $120 \sim 200\text{GPa}$, 杨氏模量 $170 \sim 250\text{GPa}$, 硬度约 10GPa , 在高温下热膨胀系数 $9 \times 10^{-6} \sim 11 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 。稀土锡酸盐的各项力学性质较锆酸盐更高,热膨胀系数相对较低,而热导率较高。稀土磷酸盐则力学性质和热导率较低,热膨胀系数较高。对天然超晶格的稀土铝酸盐研究表明,其具有明显的各向异性;在三维力学性质表征的基础上,首次定量研究了热学性质的各向异性,研究发现沿 $[001]$ 方向的热膨胀系数大于 $[100]$ 或 $[010]$ 方向。例如,高温下 $\text{Sm}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ 热膨胀系数 α_c 为 $13.8 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, α_a 为 $12.0 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$; 而沿 $[001]$ 方向的热导率则低于 $[100]$ 或 $[010]$ 方向。

根据低热导材料的选择原则,结合第一原理计算预测了 $\text{Ba}_6\text{Ln}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ 体系具有低热导、高热膨胀的性质,并得到了实验结果验证;首次合成了高氧缺陷浓度铝酸盐 $\text{Ba}_6\text{Ln}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷,其体模量为 $60 \sim 90\text{GPa}$, 剪切模量为 $40 \sim 60\text{GPa}$, 杨氏模量为 $100 \sim 160\text{GPa}$, 泊松比为 $0.22 \sim 0.26$, B/G 值为 $1.2 \sim 1.76$, 硬度为 $3.0 \sim 4.0\text{GPa}$; 热扩散系数为 $0.37 \sim 0.46\text{mm}^2/\text{s}$, 热膨胀系数约为 $13.0 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$; 热导率为 $0.98 \sim 1.5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。其中完全致密的 $\text{Ba}_6\text{Yb}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ 在 1073K 下热导率约为 $0.98\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 是一种很有潜力的新型热障涂层材料。

本书的主体内容是以著者的博士论文《陶瓷热障涂层材料的力学及热学性质计算与设计》为基础的。特别感谢昆明理工大学周荣教授和清华大学潘伟教授的悉心指导。感谢哈佛大学的美国工程院院士 David R Clarke 教授的合作,并提供了著者去哈佛大学读博士后的机会。万春磊、瞿志学、杜爱兵、吴瑞芬、徐强、王敬栋等几位清华同门师兄在实验方面的前期工作为本书提供了翔实的实验基础,同窗肖冰博士在本书研究的各向异性理论与讨论部分一直给予建议和帮助,在此致以深深的谢意。

最后,感谢家人和其他老师和朋友给予的支持和帮助!

著者

2016年7月

目 录

前言	
第 1 章 绪论	1
1.1 热障涂层材料的研究现状	1
1.2 热障涂层材料的特点及性能要求	3
1.3 热障涂层材料的国内外研究现状	4
1.4 计算材料学的发展及固体物理相关理论	7
1.5 稀土元素的性质与在热障涂层材料中应用的优势	14
1.6 热障涂层材料的特征和选题依据	14
1.7 研究目的和意义	15
第 2 章 实验设计及性质计算方法	16
2.1 实验样品制备	16
2.2 性能测试方法	17
2.3 使用软件及性质计算方法	21
第 3 章 稀土稳定氧化锆材料的力学与热学性质	30
3.1 引言	30
3.2 氧化锆力学和热学本征性质	30
3.3 氧化镱稳定氧化锆的制备与性质	36
3.4 本章小结	41
第 4 章 稀土锆酸盐材料的电子结构、力学与热学性质	42
4.1 引言	42
4.2 计算方法与细节	43
4.3 晶胞参数与稳定性	44
4.4 电子结构	44
4.5 布居数与本征硬度	52
4.6 弹性系数及声速	53
4.7 热膨胀系数	59
4.8 热导率	62
4.9 极限热导率	65
4.10 极限热导率的各向异性	67
4.11 本章小结	69

第 5 章 稀土锡酸盐材料的力学与热学性质	70
5.1 引言.....	70
5.2 计算参数选择.....	71
5.3 结构特征与点阵常数.....	71
5.4 结合能与生成焓.....	73
5.5 氧离子缺陷形成能.....	73
5.6 状态方程与力学性质.....	74
5.7 热膨胀系数.....	80
5.8 热导率.....	82
5.9 本章小结.....	84
第 6 章 双钙钛矿与页岩矿复合结构稀土铝酸盐的电子结构、力学与热学性质的各向异性	86
6.1 引言.....	86
6.2 计算方法.....	87
6.3 晶格参数及稳定性.....	87
6.4 位置优先性.....	89
6.5 电子结构.....	90
6.6 本征硬度.....	100
6.7 弹性系数与模量.....	102
6.8 声速的各向异性.....	106
6.9 力学性质的各向异性.....	108
6.10 热膨胀的各向异性.....	113
6.11 热导率的各向异性.....	118
6.12 热扩散的各向异性.....	125
6.13 本章小结.....	126
第 7 章 稀土磷酸盐独居石结构材料的力学与热学性质	128
7.1 引言.....	128
7.2 研究方法及参数选择.....	128
7.3 结构特征与点阵常数.....	129
7.4 结合能与生成焓.....	130
7.5 稀土磷酸盐的力学性质.....	131
7.6 稀土磷酸盐的热膨胀.....	137
7.7 热导率与热扩散系数.....	140
7.8 本章小结.....	146

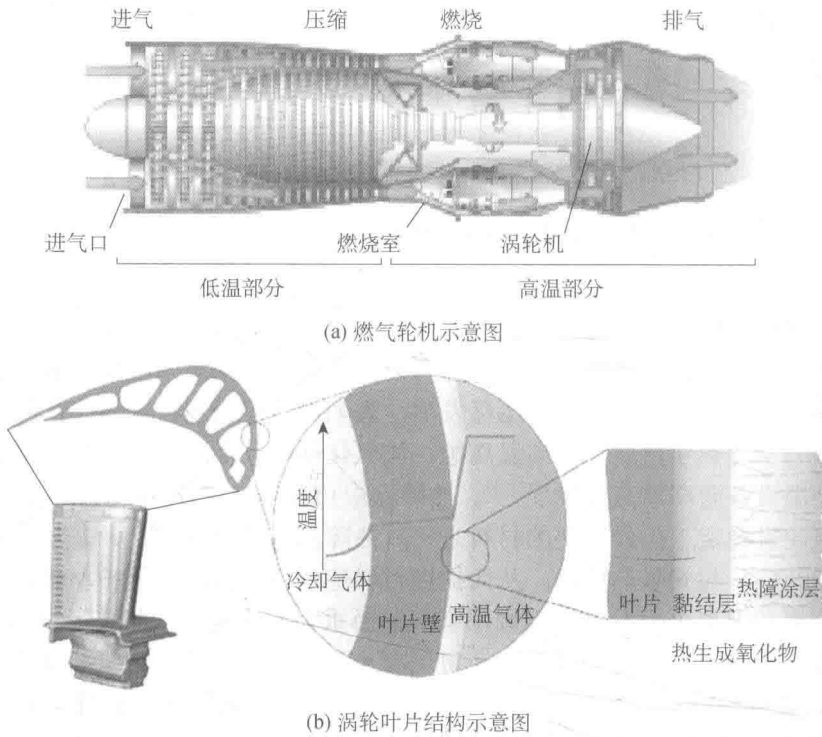
第 8 章 复杂结构稀土铝酸盐材料的力学与热学性质	148
8.1 引言	148
8.2 $\text{Ba}_6\text{Ln}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ 体系晶体结构	149
8.3 实验与计算方法	151
8.4 XRD 及 SEM 分析	151
8.5 力学性能	153
8.6 热学性能	156
8.7 本章小结	163
第 9 章 结论	164
参考文献	166

第1章 绪 论

1.1 热障涂层材料的研究现状

高温结构材料不仅用途广泛,而且技术要求高,工作环境恶劣,多年来一直是各个国家高技术竞争的平台与研究热点,提高和深入研究高温材料的基本性质具有重要的科学意义和实际应用价值。随着高温技术的迅猛发展,人们对许多材料在高温下的使用提出较高的要求,包括力学与热学性质、耐高温腐蚀、抗氧化性等,而材料高温性能的提高将进一步促使各类高温设备向高温高效发展^[1-5]。热障涂层(Thermal Barrier Coatings, TBC)材料则是高效燃气轮机稳定工作最重要的材料之一。热障涂层,顾名思义,是一种利用陶瓷涂层来保护金属基底,起到隔热作用,从而提高材料整体使用温度的保护材料,在航空、航天、军事、交通和大型火力发电等领域都有广泛而重大的应用^[6]。在燃气轮机使用中不仅能达到抗腐蚀、提高工作温度的目的,还可以减少燃油消耗,延长发动机使用寿命等^[7]。20世纪以来,燃气轮机等热能发动机一直是国防和民用研究的热点,提高燃气轮机功率和燃料效率的关键是燃气温度,只有提高燃气温度,才能提高燃气轮机效率,相应提高推重比,然而,涡轮叶片及许多燃烧系统的零部件通常都是Ni基或Co基合金,温度超过1000℃后性能迅速下降,使燃气温度提高受到限制^[1, 8]。热障涂层材料的应用使得燃气轮机工作温度大幅提升,同时辅以先进的气冷通道技术,在高温燃气和金属基体间产生较大的温度梯度,从而达到提升燃气温度而金属零件表面温度保持恒定的目的,其提高幅度超过了过去30年先进铸造技术和新型高温合金开发带来的温度提升,其重要性不言而喻。

燃气轮机的工作原理示意图如图1.1(a)^[9]所示,压缩机将空气连续吸入并压缩,压缩空气进入燃烧室与燃料混合燃烧后成为高温燃气,随即流入涡轮中膨胀做功,带动涡轮叶片高速旋转,从而将燃料的化学能转变为机械功输出。其中燃烧室和涡轮工作温度最高,是决定燃气轮机寿命的关键部件。热障涂层的出现是在全合金材料(国内以沈阳金属研究所的师昌绪先生带领的团队荣获2010年国家最高科技奖为代表)和全陶瓷材料(国内以西北工业大学的团队荣获2006年国家技术发明一等奖为代表)之间的一个折中。研制更先进的高温合金材料突破温度限制已经非常困难,全陶瓷发动机由于陶瓷材料本征的塑性低、加工困难、可靠性差、价格昂贵,另外高温润滑、结构设计也遇到了技术瓶颈,只能在部分零件中适量使用;而冷却技术的设计已经极其复杂而精巧,相关工艺已经成熟,很难再有大的提高。热障涂层的出现弥补了这些缺点,不仅在金属基体和燃气之间产生较大的温度梯度,而且还可保证金属部件的强度并提高耐腐蚀性,越低的热导率将能够提供越大的温度梯度,并能对燃气产生的热焰喷射和瞬间热冲击提供防护,缓和局部温度过高等,并能简化燃气轮机叶片因考虑温度梯度和热变形增加的外形设计^[10]。

图 1.1 低热导材料在燃气轮机中的应用^[9]

近几十年来国内外广泛研究了各种低热导材料作为热障涂层在燃气轮机中的应用，不仅提高了零件的可靠性和使用寿命，而且促进燃气轮机向更高使用温度发展，提高了工作效率^[11]。涡轮叶片结构示意图如图 1.1(b) 所示，研究表明，其对延长涡轮部件的使用寿命和提高涡轮性能有着重要作用。模拟计算表明，热障涂层热导率降低 50%，将使金属基体表面温度降低 55°C ^[10]，涡轮机叶片蠕变断裂寿命将延长十倍，腐蚀寿命延长一倍，使用功率和热效率都会相应提高^[12, 13]。

热障涂层除可在燃气轮机中使用外，其作为低热导材料还可广泛应用于其他领域，如在航天飞行器中(图 1.2)，包括发动机隔热材料、舱前雷达防火保护装置、机载炉腔体、放气和除冰管道、反推力隔热装置、能源辅助部件、数据记录装置、火箭喷嘴、航天器外涂层等^[14]。在轮船、核潜艇、军舰、坦克、装甲车及其他机动车引擎，及其他温度敏感部位，如传感器、电池、发动机、洲际导弹内部燃烧引擎及外侧隔热涂层，煤化工过程中高温催化重整、石化过程中高温裂解等设备，大型冶炼厂的熔炼炉，高温加工与制造设备，众多工业高温设备的燃烧室内壁，柴油机气阀、汽缸盖、活塞零件和燃烧室零件等^[16]，热障涂层可降低这些零件的金属基体温度，不仅能减小热损失，提高热效率，还能防止金属零件发生热腐蚀，提高零部件使用可靠性，延长使用寿命^[17]。其在日常生活中的应用还有冷热液体管道、窗户隔热膜^[18]、供暖系统、隔热杯、隔热餐盒、隔热手柄等。



图 1.2 低热导材料在航空航天飞行器的应用

1.2 热障涂层材料的特点及性能要求

热障涂层材料一般要求材料具有以下特点：高熔点，使用温度范围内没有相变，低热导率，耐腐蚀，与联合使用的基体材料有较强的结合力，相匹配的热膨胀系数，低烧结速率，合适的力学性质及其他特殊要求等，满足以上条件的材料在整个材料范围内非常有限。由于热障涂层是应用于高温领域，且要应对局部温度突然上升的热冲击，故要求其熔点较高，涂层材料一旦熔化，会造成金属基体严重受损，所以选用材料必须满足其在正常工作环境下保持固定形貌，即便局部温度稍高，也不能有熔化现象。通常材料由于结构和组成的原因，容易在高温下发生结构转变，很多材料在高温下转变为更高对称性结构以应对增加的晶格振动能。然而，相变通常会伴有物理、化学等性质的变化，涂层发生相变后，达不到设计应有的性能将会产生灾难性后果，如涂层脱落、新相参与反应等^[10, 11]。因此，要求低热导材料在使用温度范围内具有良好的相稳定性。热障涂层的目的是实现基体金属与燃气之间产生大的温度梯度，尽管涡轮叶片内侧有冷却系统制冷，但热传导在系统中是一个动态过程，只有低热导材料才能最大程度降低传至合金表面的温度，越低热导率的材料，越能提升燃气温度，进而提升燃气轮机的效率和推重比，毫无疑问，作为热障涂层材料中最关键的要求就是低热导率。如前关于燃气轮机涡轮叶片的结构叙述中(图 1.1(b))，整个材料系统分为四部分，即从里到外分别是单晶超合金基体、黏结层、热氧化物层(TGO)、热障涂层材料，可以看出四部分结构各自发挥特点，但有一点相同的是，必须“共同进退”，即从室温到高温，再从高温到室温的热循环过程中，要求在使用温度范围内体系有相近的热膨胀系数，否则由于膨胀不匹配，几种材料产生难以承载的内应力，将导致整个体系产生裂纹或脱落，最终导致整个系统失效、崩溃。因此，当前缓解涂层中热应力最有效的措施就是尽可能地减小陶瓷层材料与黏结层之间热膨胀系数差异。通常所用的黏结层合金 NiCoCrAlY 的热膨胀系数可达 $16.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (1273K 以下)^[10, 21]，而陶瓷材料的

热膨胀系数一般都较低,目前应用最广泛的热障涂层陶瓷 7wt%(质量分数)YSZ 和 8wt%YSZ(等离子喷涂)的热膨胀系数分别为 $11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ^[10, 21] 和 $10.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (1273K 以下)^[21]。因此,还需尽量选择热膨胀系数高于当前使用的 YSZ 陶瓷材料,以减小体系的热失配,延长其使用寿命。

热障涂层材料在高温工作过程中,将不可避免地在陶瓷层与黏结层(通常含有铝元素以提供致密氧化膜)间发生氧化反应,产生以氧化铝为主要组分的热氧化物层。由于热障涂层直接与热氧化物层相接触,因此要求热障涂层材料必须与氧化铝在高温下不发生化学反应等。由于燃气燃烧后含有腐蚀性气体,一般尽量要求热障涂层材料与之不发生化学反应,或尽量减缓反应速度,提高耐腐蚀性而延长涂层寿命。热障涂层材料在正常工作条件下处于各种应力集中的状态,这些应力包括热循环过程中产生的内应力、热膨胀失配造成的热应力以及外部燃气冲击产生的外应力等。应力集中所造成的应变极易产生或者扩展为涂层内部的微裂纹,使得涂层失效,故要求涂层具有较高的应力应变容忍度,即较低的弹性模量。影响材料应力应变容忍度的因素主要包括陶瓷层的形貌、气孔率以及材料的弹性模量^[2, 63]。其中前两者取决于低热导材料的制备工艺,而弹性模量则取决于材料本身,是选择热障涂层材料的重要参数。低弹性模量可以使涂层在承受相同应力的条件下产生相对较小的应变,从而减小涂层损伤,延长涂层循环寿命。而与此同时,在热能发动机的燃气环境里,燃气粒子以及燃烧室内壁剥落颗粒会不断撞击热障涂层表层,对其造成一定冲击。因此,热障涂层材料还必须具备一定的硬度和韧性,以减少粒子撞击对涂层造成的直接损伤,延长其使用寿命。热障涂层材料长期使用在高温循环条件下,涂层材料会发生烧结^[2],使得气孔率降低,涂层结构致密化,弹性模量增加,热导率上升,降低涂层的热防护效果和使用寿命,因此,选择热障涂层材料还要求在高温下的传质扩散能力低,能够长时间保持涂层显微形貌。

总之,热障涂层材料在高温下工作环境严苛,对材料的选择提出了各种各样的性能要求,然而,要找到满足以上多方面条件的材料并不容易,这也是这么多年研究者做了大量工作仍未找到真正可以在实际应用中替代 YSZ 材料的原因。在浩如烟海的材料世界中寻找新的材料时,不仅要求充分了解当前热障涂层材料 YSZ 的各个特点,而且需要加大相关材料理论研究的基础,以便通过计算机技术在更广范围内快速搜索新的高性能热障涂层材料,突破传统“炒菜式”发展新材料的途径,才能获得在更高温度下使用的热障涂层材料。

1.3 热障涂层材料的国内外研究现状

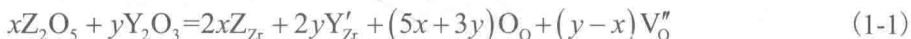
当前关于热障涂层材料的研究主要以实验探索为主,理论与计算研究相对较少,目前国内外对热障涂层材料的研究主要有以下进展。

1.3.1 氧化锆基系列

氧化钇稳定氧化锆(YSZ)是热障涂层实际使用的涂层材料。纯氧化锆由于存在温度型相变,伴随较大体积变化,容易导致裂纹的形成和发展,甚至造成涂层的开裂和剥落。通

常解决的办法是通过添加氧化镁、氧化钙、氧化钇等稳定剂来抑制相变,其中综合性能最好的是氧化钇掺杂稳定的氧化锆。1976年美国国家咨询委员会(NACA,美国国家航空航天局NASA的前称)将YSZ体系应用于燃气轮机叶片^[19]。对于热障涂层而言,氧化钇部分稳定氧化锆的力学性能优异,掺杂后产生氧空位对声子产生强烈的散射,从而导致较低的热导率,而当氧化钇含量较多时,虽然化合物中同时存在大量的替代型点缺陷和氧空位缺陷,但氧空位达到一定程度后发生缔合,反而削弱声子散射,热导率升高^[20]。研究表明质量分数为6%~8%氧化钇部分稳定氧化锆性能最佳,具有以下优异性能:①熔点高(约2700℃);②热膨胀系数较高(约 $10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$);③热导率较低,且随温度变化较小(完全致密体在1000℃时热导率为 $2.3 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$);④抗高温氧化性较好及高温化学稳定性较好,与热生成氧化物氧化铝化学相容;⑤综合力学性能优异即硬度较高(约14GPa)、应力应变容忍度较高,优良的韧性和抗燃气冲蚀磨损能力^[6, 21]。

YSZ的低热导率主要是因为氧化钇掺杂氧化锆后产生的氧空位对声子的强烈散射,Raghavan等^[23]研究采用五价离子 Ta^{5+} 及 Nb^{5+} 和三价离子 Y^{3+} 共掺氧化锆,当三价离子和五价离子掺杂量相等时,氧空位抵消,浓度为零,缺陷反应方程式为



由式(1-1)可以看出,通过改变 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 和 Y_2O_3 的含量之比会独立改变替代型点缺陷和氧空位的浓度。研究结果表明,当两者含量相等时,化合物中不存在氧空位,替代型点缺陷引起的声子散射使热导率降低到和8wt%YSZ相当的程度。Stecura^[24]研究了氧化钽稳定氧化锆,热循环最优成分为(12.4~14.7)wt%,但因喷涂后的涂层成分发生变化而无法使用。Rahaman等^[25]研究了氧化钷稳定氧化锆的相稳定性及热导率,结果表明与YSZ相比热导率降低。铪与锆属同族,性质相近但可产生较大的质量差,氧化铪掺杂的氧化锆热导率可降低至约 $1.5 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[26],且抗烧结能力更强,但热循环性却随着氧化铪含量增加而降低^[27]。致密度90%的氧化铈掺杂氧化锆涂层热导率可达到 $0.5 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,且热膨胀系数达到 $12.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ^[28],并具有良好的热循环性能,但升温时Ce元素扩散速度快且容易造成涂层成分变化、涂层高温烧结速率快、有 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 转变等缺点,故使用温度低于1100℃^[28-30]。Zhu等^[31]将多种稀土氧化物共同掺入氧化锆,在涂层中形成缺陷团簇和纳米相结构,热导率显著降低,同时抗烧结能力和高温稳定性也得到提高。

当前使用的热障涂层YSZ材料存在的主要问题有:高温相稳定性,YSZ在较高温度下(>1200℃时),会转变为四方相(t)和立方相(c)的混合物,冷却过程中四方相又转变为单斜相(m),故YSZ仅能在温度1200℃以下使用,不能满足未来高推重比燃气轮机的发展^[8, 9]。同时其烧结速率随温度升高而加快,气孔率减小,热导率升高,金属基体表面温度增加,且弹性模量较大,导致涂层内应力增加而缩短涂层使用寿命^[22]。此外,YSZ在1000℃时热导率为 $2.3 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[22],在相对于更好地保护基体、更高的使用温度下,热导率值仍然偏高。

1.3.2 焦绿石/萤石 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 体系

焦绿石或萤石结构,因其复杂的晶体结构,同时本征氧空位浓度为1/8,这种结构性缺陷会造成强烈的声子散射,从而具有较低的热导率。当前研究主要集中于稀土钨酸盐及

铈酸盐系列, 如锆酸镧陶瓷具有比 YSZ 更低的弹性模量和热导率、更好的高温稳定性, 以及和氧化锆相近的断裂韧性^[32], 进一步掺杂还可降低热导率^[33]。稀土锆酸盐化合物中, RE=La~Gd 时, RE₂Zr₂O₇ 保持焦绿石结构, 而对于 Gd 之后的稀土元素则具有萤石结构^[34, 35]。表 1.1 列出了部分 RE₂Zr(Ce)₂O₇ 化合物的热导率及热膨胀系数, 其中热导率最低的为 Gd₂Zr₂O₇, 比 YSZ 陶瓷热导率降低 30% 以上^[36-38]。

表 1.1 稀土焦绿石/萤石结构化合物及 8YSZ 的热物理性能^[39]

化合物	热导率/[W/(m·K)]	热膨胀系数/(10 ⁻⁶ K ⁻¹)
La ₂ Zr ₂ O ₇	1.56(800℃) ^[21, 41, 33]	9.10(30~1000℃) ^[21, 41]
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	1.60(700℃) ^[36] 1.25(800℃) ^[33]	10.60(100~1200℃) ^[42]
Sm ₂ Zr ₂ O ₇	1.50(700℃) ^[36, 43]	10.80 ^[36, 44, 45]
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	1.60(700℃) ^[36] ~1.20(700℃, 92.3%) ^[47]	11.60 ^[44]
Dy ₂ Zr ₂ O ₇	1.34(800℃) ^[38]	10.80(1000℃) ^[47]
Er ₂ Zr ₂ O ₇	1.49(800℃) ^[38]	10.70(1000℃) ^[47]
Yb ₂ Zr ₂ O ₇	1.58(800℃) ^[38]	10.40(1000℃) ^[47]
La ₂ Ce ₂ O ₇	0.60(1000℃, 67%) ^[48]	12.30(300~1200℃) ^[48-50]
Nd ₂ Ce ₂ O ₇	1.57(700℃, 92.7%) ^[42]	11.57(100~1200℃) ^[42]
8YSZ	2.30(7YSZ, 700℃) ^[36]	10.70(8YSZ, 20~1000℃) ^[21]

Wan 等^[40]发现 GdLaZr₂O₇ 固溶体点缺陷浓度最高, 热导率最低, 600℃时热导率降低至 1.4W/(m·K), 相比锆酸镧和锆酸钆降低了约 30%。而焦绿石结构的锆酸镧(La₂Zr₂O₇)和萤石结构的锆酸铋(Yb₂Zr₂O₇)互相掺杂, 形成有限固溶体(La_{1-x}Yb_x)₂Zr₂O₇, 双相固溶体在烧结过程中晶粒生长相互受抑制而保持稳定的细晶结构^[51]。Qu 等^[52]研究发现随着 MgO 的掺入锆酸钆热膨胀系数明显升高, 室温至 1000℃平均热膨胀系数达 11.8×10⁻⁶K⁻¹, 与锆酸钆相比提高了 8%。稀土焦绿石/萤石结构的化合物还有很多, Schelling 等^[44]通过分子动力学模拟的方法计算了大量具有该结构化合物的热物理性能, 为进一步低热导材料的选择与研究提供了理论指导。

稀土锆酸盐的缺点: 存在与 TGO 层材料氧化铝的化学相容性差以及高温下热辐射传导明显等。通过双稀土掺杂、多稀土掺杂以及非化学计量比等改进方法进行研究, 已在一定程度上改善了稀土锆酸盐的热物理性能。

Cao 与 Ma 等研究了具有萤石结构的 La₂Ce₂O₇ 材料的热物理性能^[48-50]。La₂Ce₂O₇ 陶瓷在高温(1200℃)下的热膨胀系数达到 14×10⁻⁶K⁻¹, 已经接近黏结层合金的热膨胀系数(13×10⁻⁶~16×10⁻⁶K⁻¹), 几乎是所有高温无机材料中的最高值^[21]。La₂Ce₂O₇ 的高热膨胀系数主要因为 Ce⁴⁺在高温下还原为 Ce³⁺, 离子半径改变导致晶格常数变化, 使得体系的晶格能下降, 热膨胀系数较高。

稀土铈酸盐的缺点: 烧结活性较强, 在 1280℃之后收缩严重, 以及在 250℃左右存在负膨胀现象。Cao^[21]等采用 ZrO₂ 替换部分 CeO₂, 形成 La₂(Zr_xCe_{1-x})₂O₇ 固溶体, 结果表明 La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ 的烧结收缩明显降低, La₂Ce₂O₇ 高热膨胀系数来源于 Ce⁴⁺的还原, Nd₂O₃ / Sm₂O₃-CeO₂^[42]体系研究发现同样具备高热膨胀系数^[53]。Ma 等^[49, 50]在 La₂Ce₂O₇

中掺杂 WO_3 或 Ta_2O_5 , 能够显著抑制低温负膨胀。

1.3.3 其他化合物体系

比较典型的是稀土磷酸盐化合物, 其具有类似硅酸盐的网络结构, 在共顶点、共边的磷氧四面体上, 原子间结合较强而与稀土离子结合较弱, 各向异性明显。通常主要有独居石和磷钇矿两种结构^[54]。独居石结构热导率明显低于磷钇矿, 室温下磷酸铈和磷酸钇的热导率分别为 $7.0\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $2.5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 在 1000°C 下两者热导率分别为 $2.5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $1.8\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[55], 致密度高于 98% 的磷钇矿结构化合物在室温时热导率相近, 均为 $12.0\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 左右。Du^[56] 等研究的独居石结构 REPO_4 ($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) 化合物, 其室温热导率在 $2.8\sim 3.7\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 1000°C 热导率达到 $1.3\sim 2.0\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。磷酸盐整体具有较高的熔点 (LaPO_4 , 2070°C)、较高的热膨胀系数 ($10.5\times 10^{-6}\text{K}^{-1}@1000^\circ\text{C}$)、良好的化学稳定性(能够抵抗燃气中硫、钒化合物的腐蚀), 缺点是热喷涂过程中铈和磷元素蒸气压差别较大, 极易造成化学计量比偏移^[57]。

Friedrich 等^[58] 研究了层混合结构磁铅石矿化合物 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, 其热导率范围为 $0.8\sim 2.6\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Winter 等^[60] 研究了钨青铜结构 $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ 、 $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ 和 $\text{W}_4\text{Nb}_{26}\text{O}_{77}$ 化合物, 发现其热导率很低且几乎不随温度变化, 从室温到 1000°C 热导率为 $1.8\sim 2.1\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 化合物具有极低的热导率, 致密度 90% 的钼酸铈样品修正至完全致密体的热导率在 100°C 时为 $0.82\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 1000°C 时为 $0.95\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 但 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 在约 585°C 时存在结构相变。Padture 等^[59] 研究了石榴石结构 $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.7, 1.4, 5.0$) 体系化合物的热导率, 从室温到 1000°C 热导率为 $2.4\sim 6.0\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 其中 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 材料热导率相对较高, 为 $3.2\sim 8.8\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Vassen 等^[41] 对钙钛矿结构锆酸铈和锆酸钡进行了研究, 表明 1000°C 时锆酸钡材料热导率为 $3.4\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而锆酸铈在约 730°C 时存在相变, 低于 500°C 时热导率为 $2.0\sim 2.5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Wan 等^[61] 研究了具有高氧空位浓度的铝酸盐 $\text{Ba}_2\text{REAlO}_5$ ($\text{RE}=\text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$), 因其 6 个氧原子位置存在 1 个空位而具有较高的氧空位浓度, 导致 $\text{Ba}_2\text{REAlO}_5$ 陶瓷材料具有极低的热导率, 最低达 $1.1\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 并具有较高的热膨胀系数 (1300°C 时为 $11.8\times 10^{-6}\sim 12.0\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$), 缺点是稀土铝酸盐在空气中久置易潮解。

除了探索新型材料外, 文献提出采用纳米或非晶材料^[62]。其优点是: 纳米陶瓷的塑性较好, 抗热冲击和断裂能力较高, 热膨胀系数较传统材料较大, 热导率较低。缺点是: 长期苛刻的高温条件下工作, 非晶态材料会晶化, 纳米陶瓷会晶粒长大, 从而失去了对性能有益的微结构特征。然而纳米复相材料可能具有更好的抗晶粒粗化能力, 已有的研究表明, 氧化铝/氧化锆纳米复合涂层容易发生球化, 长时间工作之后也发生晶粒长大。因此纳米或非晶涂层在热障涂层材料中的应用还需要进一步研究。

1.4 计算材料学的发展及固体物理相关理论

1.4.1 计算材料学的发展

当前在寻找热障涂层材料的过程中, 主要靠实验摸索, 由于在实际中, 热并不能像各

种粒子、实体等能给出一个完整的图像,很难从视觉等方面进行判断,而微量的热则更难判断,这导致很难定量精确测定热的运动,正是基于这些困难,目前尚无确切的理论来描述热行为,且精度远没有电、磁、质量、体积等那么精确,热学有关的基础理论发展则更迟滞不前,很多表述和基本理论尚欠缺,其难度不亚于研究高温超导机理或强关联的多体问题。而随着计算机技术的迅猛发展,借助高效的工具来进一步推动热学发展和寻找低热导材料是毋庸置疑的。正是多种多样的这类诉求,计算材料科学得以迅速发展。新材料不断涌现,传统材料的性能也不断地得到提高和改进,并对新材料提出了更高更多的要求。然而,传统材料是“炒菜式”的研究,而科研本身也是“废品居多”,其开发周期长,所选研究范围有限,研究过程烦琐,成本高额,耗费的人力物力巨大,在新材料日新月异的变化下已不能很好满足时代要求。计算材料科学则是正在搭建的介于理论和实验之间的一座桥梁。随着材料科学不断的发展,材料的研究和制造开始从经验的、定性的、宏观的,向理论的、定量的、微观的方向发展。新材料设计,理论验证,性能预测,精细结构表征,缩短研发周期,探索物性判据,节省资源,实现按需设计等是计算材料的终极目标^[64, 65]。材料的性能与材料的成分、结构密切相关,通过将材料的微观结构和宏观特性结合起来,从本质上了解材料性能变化的原因,将为新材料的探索和使用提供帮助^[66-68]。

美国在 20 世纪 50 年代提出了材料设计的思想,即采用计算机模拟获得材料相关性质从而指导新材料的开发或改进工艺,在 2011 年 6 月,美国总统奥巴马专门针对“材料基因组计划”拨付专款,“材料基因组工程”与“人类基因组工程”类似,通过高通量的第一性原理计算,结合已知的可靠实验数据,用理论模拟去尝试尽可能多的真实或未知材料,建立其化学组分、晶体和各种物性的数据库,并利用信息学、统计学方法,通过数据挖掘探寻材料结构和性能之间的关系模式,可有效提高材料的研发周期和精确了解材料微结构下的相关性质。材料的研究从半经验的定性描述逐渐向定量预测和解释等更为科学的阶段过渡,伴随着物理化学等基础学科理论不断发展,计算速度与效率等大幅度提高,通过高性能计算的优势,高通量海选潜在目标或对象,预测相关性能并使得实验可择优选择研究对象,特别是对实验上难以直接观测到的现象具有重要意义,节省时间、人力、物力,可进行更微观层次的解释与科学本质探讨^[67-69]。

1.4.2 第一性原理

第一原理方法(Ab Initio Methods),也称为从头算方法,常指基于量子力学完全由理论推导而得,不使用基本物理常数和原子质量以外的实验数据以及经验或者半经验参数的求解薛定谔方程的方法。其计算结果较其他方法更加有助于加深对实验现象中机理的了解和微观层次的认识,所以本书将重点采用该方法结合半经验理论来研究热障涂层的基本性质。求解多体薛定谔方程 $H\Psi=E\Psi$ ^[69],计算量巨大,能严格求解的体系很少,实际中是用各种近似方法来得到多体问题的解^[70]。目前应用最为广泛和成熟的是密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)^[71]。DFT 采用电子密度作为基本变量,通过自洽求解 Kohn-Sham 方程获得多粒子体系的基态电子密度分布和对应的基态能量。这种以电子密度为基本参量的二次量子化的计算方法可以极大地提高复杂晶体结构的预测能力。非相对论的不含时哈密顿量描述 Fermi 体系如下^[71]:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W} \quad (1-2)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha} \int d^3r \psi_{\alpha}^{\wedge}(r) + \sum_{\alpha} \int d^3r \psi_{\alpha}^{\wedge}(r) v(r) \psi_{\alpha}^{\wedge}(r) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \int d^3r \int d^3r' \psi_{\beta}^{\wedge}(r) \psi^{\wedge}(r') \omega(r, r') \psi_{\beta}^{\wedge}(r') \psi_{\alpha}^{\wedge}(r) \end{aligned} \quad (1-3)$$

Hohenberg-Kohn 定理认为：体系的基态能量仅是电子密度 $n(r)$ 的泛函。对于处于外势场中的相互作用电子体系基态性质可以由电子密度 $n(r)$ 唯一完全确定，故密度泛函的两条基本定理如下^[70, 72]：

(1) 对于不计自旋的全同 Fermi 子体系基态能量是其粒子数密度（电子密度）的唯一泛函；

(2) 能量的密度泛函 $E[\rho(r)]$ 在体系粒子数不变情况下，对于粒子数密度的变分极小值就是基态能量。

通过 Hohenberg-Kohn 变分原理，把在 Hilbert 空间中寻找体系最低能量状态的本征波函数问题简化为寻找对应基态电子密度分布函数的问题，由于体系基态能量由电子密度分布函数唯一确定，因此通过确定电子密度分布函数就可以确定材料性质。然而体系总能量的密度泛函具体表达式是未知的。1928 年 Hartree 提出的单粒子自洽方法来处理多电子体系，即将多电子原子体系中每个电子看成在一个有效单粒子势场中运动，该有效势场由两部分组成：一部分是源自原子核；另一部分源自单电子处在电子云密度为 $\rho(r)$ 时产生的库仑势^[71]。Kohn-Sham 沿着 Hartree 等的思想，同时结合 Hohenberg-Kohn 原理得到总能量关于电子密度 $\rho(r)$ 准确的表达式^[70]：

$$E_i[\rho(r)] = E[\rho(r)] + \int V(r) \rho(r) dr \quad (1-4)$$

$$E_i[\rho(r)] = \int V(r) \rho(r) dr + T[\rho(r)] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (1-5)$$

在式(1-5)中第一项为电子在外场中的势能，第二项为电子的动能，第三项为电子之间的库仑能，第四项为交换关联能，其形式是未知的。 r 为电子位矢； $V(r)$ 为晶格势场； $\rho(r)$ 为体系基态的电子密度分布泛函：

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (1-6)$$

利用式(1-6)可将动能项表示为与体系 Kohn-Sham 轨道波函数相关的动能算符平均值：

$$T[\rho(r)] = \left\langle \sum_i \phi_i(r) \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i(r) \right\rangle = \sum_{i=1}^N \int dr \phi_i(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \phi_i(r) \quad (1-7)$$

代入单电子薛定谔方程，得到最终密度泛函中的 K-S 方程如下：

$$\hat{F} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1-8)$$

$$\hat{F} = -\nabla^2 + V_{KS}[\rho(r)] \quad (1-9)$$

$$V_{KS}[\rho(r)] = V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(r')}{r-r'} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (1-10)$$